

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-237002

(43)Date of publication of application : 22.10.1991

(51)Int.Cl.

C01B 3/38
// H01M 8/06

(21)Application number : 02-034890

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 14.02.1990

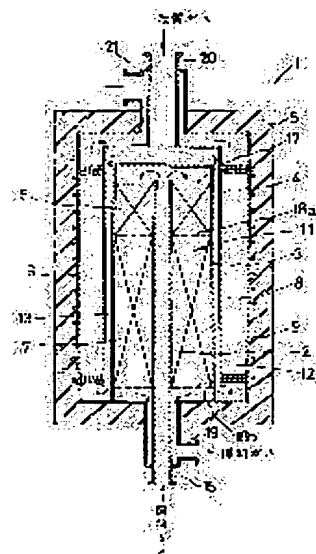
(72)Inventor : KAWABATA SHUNZO
KAMIYAMA TAKEYOSHI
TANAKA YASUO
SUGIMURA HIDEKI
AOKI MAMORU

(54) REACTOR FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently operate the reactor when the reactor is started and the load of a fuel cell is reduced and to make the reactor compact by using a coaxial multiple-tube structure and surrounding the inner desulfurizer with the outer carbon monoxide converter.

CONSTITUTION: Natural gas (raw gas) is supplied from the raw gas inlet nozzle 15 at the lower end of the inner cylinder 2, and allowed to ascend in the inner cylinder 2 and then descend in an annular passage 11. The sulfur in the raw gas is hydrogenated to hydrogen sulfide by a hydrogenation desulfurization catalyst 6 in the passage 11, and the hydrogen sulfide is adsorbed on the desulfurization adsorbent 7. The desulfurized raw gas is discharged from a desulfurized gas outlet nozzle 19 and sent to a reformer. The reformed gas consisting essentially of hydrogen is adjusted to a specified temp. by a heat exchanger and supplied to a reactor 1 from a reformed gas inlet nozzle 20. The reformed gas is allowed to descend in an annular passage 13 and then ascend in an annular passage 12, the concn. of carbon monoxide in the reformed gas is reduced by a shift reaction catalyst 8, and then the reformed gas is discharged from a reformed gas outlet nozzle 21 and used as the fuel gas for a fuel cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

平3-237002

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月22日

C 01 B 3/38
// H 01 M 8/06R 9041-4G
9062-5H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池用反応装置

⑯ 特 願 平2-34890

⑰ 出 願 平2(1990)2月14日

⑱ 発 明 者	川 畑 俊 造	兵庫県加古郡稲美町中村540-149
⑱ 発 明 者	上 山 剛 由	兵庫県明石市大明石1-9-22
⑱ 発 明 者	田 中 康 夫	兵庫県加古川市西神吉町大国455
⑱ 発 明 者	杉 村 秀 樹	兵庫県加古川市新神野6-8-11
⑱ 発 明 者	青 木 守	兵庫県神戸市須磨区横尾2-26-16
⑲ 出 願 人	株式会社神戸製鋼所	兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
⑳ 代 理 人	弁理士 植木 久一	

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池用反応装置

2. 特許請求の範囲

(1) 燃料電池用の燃料として改質する前の天然ガスを脱硫する脱硫器と、改質後に改質ガス中の一酸化炭素を變成する一酸化炭素變成器を一体化した構成からなり、同軸多重管構造であって、内側の脱硫器を外側の一酸化炭素變成器で囲む様に構成したものであることを特徴とする燃料電池用反応装置。

(2) 脱硫器に充填される脱硫用触媒と、一酸化炭素變成器に充填される一酸化炭素變成用触媒とを加熱できる様に構成したことを特徴とする請求項(1)に記載の燃料電池用反応装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、天然ガスを燃料電池用の燃料に改質する前・後に処理して天然ガスを燃料電池用として最適な形態にする為の反応装置に関し、詳細に

は改質前における天然ガスの脱硫と改質後における一酸化炭素變成の両機能を具備し、且つ起動時および燃料電池の負荷低減時のいずれにおいても効率良く運転することができ、しかも装置のコンパクト化を図ることのできる燃料電池用反応装置に関するものである。

〔従来の技術〕

燃料電池は、アノード(燃料電極)側に供給された水素と、カソード(空気電極)側に供給された酸素との電気化学的反応によって電気エネルギーを発生する装置である。上記水素としては専ら天然ガスに水蒸気を混合し、これを触媒層に通して生成する水素リッチの改質ガス(水素を主成分とし、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン等を含有する可燃性ガス)が用いられており、一方上記酸素については空気を導入することによって行なわれている。天然ガスを改質する為の装置としては、例えば特開昭53-78992号、同53-79766号、同56-90862号、同58-63783号、特公昭57-7538号等が知られている。

ところで改質ガス中に一酸化炭素が多く含まれていると、その濃度に応じて発生電圧の低下が起るので、改質ガス中の一酸化炭素を變成する為の一酸化炭素變成器を燃料電池の上流側に配置する必要がある。この様な装置としては、例えば特開昭63-229138号や特開平1-188407号等が提案されている。

一方前述の改質装置には触媒としてニッケルを含有する触媒を使用することが多く、この触媒はイオウ成分を被毒物質とすることから、特に天然ガスを原料ガスとして使用する際には、天然ガスに含まれるイオウ成分を改質前に脱硫器によって除去する必要がある。

[発明が解決しようとする課題]

燃料電池に関連する装置における共通の課題としては、①コンパクト化、②起動時の昇温時間短縮化、③制御の簡略化、④熱ロスの低減、等が挙げられる。しかしながら、これまで提案されている一酸化炭素變成器では、起動時の昇温に長時間を要するのが一般であり、また反応温度を触媒活

性化温度(180℃以上)と触媒劣化防止温度(260℃以下)の間に適切に制御することについてはあまり考慮されていないのが実情である。しかもこれまでは脱硫器と一酸化炭素變成器は別個に配置されるのが一般的であり、上記①および④の点でも不十分であった。

本発明はこうした技術的課題を解決する為になされたものであって、その目的は、脱硫器と一酸化炭素變成器の両機能を合せ有し、且つ起動時および燃料電池の負荷低減時のいずれにおいても効率良く運転することができ、しかも装置のコンパクト化を図ることのできる燃料電池用反応装置を提供することにある。

[課題を解決する為の手段]

上記目的を達成することのできた本発明の燃料電池用反応装置とは、燃料電池用の燃料として改質する前の天然ガスを脱硫する脱硫器と、改質後に改質ガス中の一酸化炭素を變成する一酸化炭素變成器を一体化した構成からなり、同軸多重管構造であって、内側の脱硫器を外側の一酸化炭素変

3

成器で囲む様に構成したものである点に要旨を有するものである。

[作用および実施例]

以下実施例図面にに基づき、本発明の構成および作用効果を更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定するものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

第1図は本発明の反応装置の一実施例を示す断面説明図で、1は反応装置、2は内筒、3は中筒、4は外筒、5は反応装置本体を構成する保温材、6は水添脱硫触媒、7は脱硫吸着剤、8はシフト反応触媒、9は電気ヒータの夫々を示す。

反応装置1は、内筒2、中筒3、外筒4、保温材5を相互に間隙を設けて配設した同軸多重管構造からなり、内筒2と中筒3の間に形成される環状通路11内に前記水添脱硫触媒6および脱硫吸着剤7が充填されると共に、外筒4と保温材5の間に形成される環状通路12内に前記シフト反応触媒8が充填される。前記内筒2、中筒3、水添

5

4

脱硫触媒6および脱硫吸着剤7によって脱硫器が構成されると共に、前記中筒3、外筒4、保温材5およびシフト反応触媒8によって一酸化炭素變成器が構成され、反応装置1は内側の脱硫器を外側の一酸化炭素變成器で囲む様にして構成される。尚中筒3と外筒4によって形成される環状通路13と前記環状通路11とは中筒3によって相互に隔絶されているが、相互に伝熱可能に構成されている。

天然ガス(原料ガス)は、内筒2の下端部の原料ガス入口ノズル15から供給され、内筒2内を上昇した後環状通路11を降下する。原料ガス中のイオウ分は環状通路11内で、水添脱硫触媒6によって水素化されて硫化水素とされると共に、脱硫吸着剤7によって上記硫化水素が吸着される。尚図中17は多孔板状の触媒押入であり、18a、18bは多孔板状の触媒受けである。また脱硫吸着剤7としては酸化亜鉛が例示される。

脱硫された原料ガスは、脱硫ガス出口ノズル

6

19から取り出され、改質器A（後記第5図参照）に送られる。

一方水素ガスを主成分とする改質ガスは、熱交換器D（後記第5図参照）で温度調整された後、改質ガス入口ノズル20から反応器1内に供給される。該改質ガスは前記環状通路13内を降下した後、環状通路12内を上昇し、ここでシフト反応触媒8によって改質ガス中の一酸化炭素の濃度が低減され、その後改質ガス出口ノズル21から取り出され、燃料電池の燃料として使用される。

電気ヒータ9は起動時にシフト反応触媒8を加熱するものであるが、起動時には前記ノズル15、20から高温の不活性ガス（例えば窒素）またはスチームが導入され、反応器1全体の加熱が行なわれる。

本発明の反応装置1では脱硫器と一酸化炭素変成器を一体化したものであるので、外表面積を小さくすることができ、外部放熱を押えることができ、保温施工コスト的にも有利である。

7

を充填し、原料ガスの流れを環状通路11を上昇した後内管2a内を降下する様な構成としてもよい。また原料ガスや改質ガスの導入流路内の適所にヒータを配置し、起動時における水添脱硫触媒6や一酸化炭素変成触媒7の昇温を加速する様にしてもよい。

第3図は本発明の更に他の実施例を示す断面説明図であり、基本的な構成は第1図に示した構成と類似するので、対応する部分には同一の参照符号を付すことにより重複説明を回避する。燃料電池は発電設備であるので、できる限り電気エネルギーを消費せずに操業できることが好ましく、発電設備を起動するに際して大容量の電力が必要というのでは発電設備として問題が多い。

また脱硫反応は発熱反応であるが、天然ガス中に含まれるイオウ分は微量であるため温度上昇はなく、冷却は特に必要としないのに対し、一酸化炭素変成時における発熱反応は30～60℃程度の温度上昇があり、冷却を必要とする。そこで第3図に示す実施例では、原料ガスや改質ガスの温

起動時には上述の通り高温の不活性ガス等がノズル15、20から導入されて昇温が行なわれるが、本発明装置によればその際の熱は装置全体に行き廻り、局部が異常に高くなることが回避でき、相当高温のガスが流せる様になり、昇温時間の短縮化が図れる。また触媒充填層の厚みを層状に薄くすることができ、ヒータ加熱によっても充填層全体に伝熱し易く、この点からも昇温時間の短縮化が図れる。

一方通常運転時には、ノズル15、20等から導入されるガス温度に多少の変動が生じて、或は変成触媒層下流部で反応熱が発生しても、全体的にガスおよび装置構成材料を通じて伝熱され、温度の平準化が達成され易く、ガス入口温度の許容範囲を拡げることができ制御の単純化が図れる。

本発明に係る反応装置1の構成は第1図に限定されず、改質ガスの流路が逆方向のものであってもよいのは勿論のこと、例えば第2図に示す様に内筒2a内に水添脱硫触媒6および脱硫吸着剤7

8

度の変動に十分対応できる様にするため、電気ヒータを用いず飽和熱水によって一酸化炭素変成触媒の温度を適当な温度範囲に設定できる様な構成とした。即ち第3図に示す様に、前記環状通路12内のシフト反応触媒8を貫通する様に螺旋状の蛇管25を設け、熱水入口ノズル26から170～200℃程度の飽和熱水を該蛇管25内に導入し、該熱水によって前記触媒8を冷却し、触媒8の温度を一酸化炭素反応の一般的な反応温度である180～260℃の範囲に保持すると共に、熱水は出口ノズル27から取出す。一方脱硫器は一酸化炭素変成器よりも少し高めの温度で操作するが、該脱硫器は一酸化炭素変成器で囲まれているので、温度が大幅に変動することがなく安定した運転が実行される。

尚第3図に示す実施例では、その要部（円形部IV）を第4図に示す様に、内筒2の外側に窒素供給管30を設け、この供給管30に穿設された窒素吹出口31から高温の窒素を吹出す様な構成を示している。これは起動時に脱硫触媒6を180

～300℃に昇温する為のものであり、供給ノズル32から300℃程度の高温度の高温窒素を供給し、窒素吹出口31から脱硫触媒に吹き付けることによって昇温を行なう。一方一酸化炭素変成器の起動時においては、前記熱水出口ノズル27から飽和熱水を導入し、その凝縮潜熱によって触媒7を昇温し、凝縮ドレンは熱水入口ノズル26から排出する。

この様な構成を採用することによって、電気ヒータを使用することなく短時間で起動が行なえ、且つ温度制御も更に高精度に達成される。

第3図に示した実施例では蛇管25に熱水を通す様な構成を示したけれども、熱水を供給する為の手段は図示したものに限定されず、例えば保温材5の内側に熱水ジャケットを設けたり、保温材の内壁面をプレートコイルで製作する様な構成も採用できる。

本発明の反応装置は、例えば第5図に示す様なシステムに組込まれる。第5図は本発明装置を使用する為の水冷式燃料設備システムを示す概念図

で、Aは改質器、Bは燃料電池本体、Cは気水分離器、D、Eは熱交換器、Fは冷却水循環ポンプ、Gは窒素循環ポンプ、Hは起動用ボイラーを夫々示し、代表的な構成要素以外は省略してある。尚第5図は、第3図に示した反応装置1を用いる場合を想定したものである。

以下システムの概略を説明する。

起動時において、改質器Aでは天然ガスを燃焼させる。また改質器Aの改質側には、窒素循環フロアGによって窒素を循環させる。改質器Aから出る燃焼排ガスの温度が上昇し始めると、熱交換器Eで窒素が加熱され、該窒素は反応器1の水添脱硫触媒6の中に吹き込まれるので、水添脱硫触媒6の温度が上昇してくる。反応器1を出た窒素は、改質器Aの改質側に入るが、ここでバーナで加熱されるので、再び昇温されることになる。そしてこの窒素によって、熱交換器D、反応器2のシフト反応触媒Bを昇温しつつ、燃料電池本体Bの燃料極の手前で窒素循環フロアGの方へ循環する。

1 1

改質器Aの起動に対応して起動用ボイラHも起動するが、このボイラからは数分でスチームが発生する。このスチームは気水分離器Cに導入された後、反応器1の蛇管25に導入され、シフト反応触媒Bを外から加熱する。循環窒素とスチームによる加熱によって、シフト反応触媒Bの温度が循環窒素の最高温度に達した時点で、改質ラインにもスチームを導入する。即ち、起動用ボイラHで発生したスチームを、気水分離器Cを通した後、熱交換器Dで加熱し、改質器Aの手前で循環窒素と合流してから改質器Aの改質側に入れる。窒素・スチーム混合気体は改質器Aのバーナで加熱された後、改質器A以降の配管、熱交換器D、該熱交換器D以降の配管、反応器1および該反応器1以降の配管を加熱していく。このとき昇温が最も遅くなると懸念される前記シフト反応触媒Bは、蛇管25によって予め加熱されているので、改質系全体の昇温時間が大幅に短縮できるばかりか、前記シフト反応触媒Bが凝縮水で濡れてしまう様なこともない。

1 3

1 2

一方通常運転時においては、天然ガスは熱交換器Dの方にだけ流す。即ち、天然ガスは、熱交換器Dの手前で水添脱硫の為に水を主成分とする少量の改質ガスが添加された後、熱交換器Dで脱硫反応に適する温度にまで加熱され、反応器1の水添反応触媒6内に導入される。反応器1内で脱硫された天然ガスは、気水分離器Cからくるスチームと混合された後、改質器Aの改質側に導入される。尚通常運転時は、窒素循環ボイラGおよび起動用ボイラHは運転を停止している。このときスチームは燃料電池本体Bで発生する熱によって生成する。天然ガスは改質器Aにおいて、水を主成分とする改質ガスに改質される。このときの反応に必要な熱は燃料電池排燃料をバーナで燃焼させることによって補なえる。改質器Aを出た改質ガス中には、熱交換器Dで一酸化炭素変成反応に適した温度まで冷却してから、反応器1の一酸化炭素変成触媒（前記シフト反応触媒B）内に導入される。ここでの反応は発熱反応であるが、気水分離器Cからくる飽和熱水によって冷却され

1 4

る。該飽和熱水は蛇管25内で蒸発し、自然循環して気水分離器Cに戻る（サーモサイホン式熱交換器）。この様にして燃料電池の燃料として適した改質ガスが得られる。尚通常運転時には、負荷変動によって反応器1の入口ガス温度が変動するが、特に第3図に示した反応器1では脱硫器を一酸化炭素変成器で囲んだ構成に加え、サーモサイホン式で触媒を冷却する構成を採用していることから、複雑な温度コントロールを必要とせずに最適な運転が継続される。

〔発明の効果〕

以上述べた如く本発明によれば、脱硫器と一酸化炭素変成器の両機能を合せ有し、且つ起動時および燃料電池の負荷低減時のいずれにおいても効率良く運転することができ、しかも装置のコンパクト化を図ることのできる燃料電池用反応装置が実現できた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の反応装置の一実施例を示す断面説明図、第2図は反応装置1の他の実施例を示

す断面説明図、第3図は本発明の更に他の実施例を示す断面説明図、第4図は第3図の要部IVを示す拡大図、第5図は本発明の構成によって採用することが可能となった燃焼電池設備システムの説明図である。

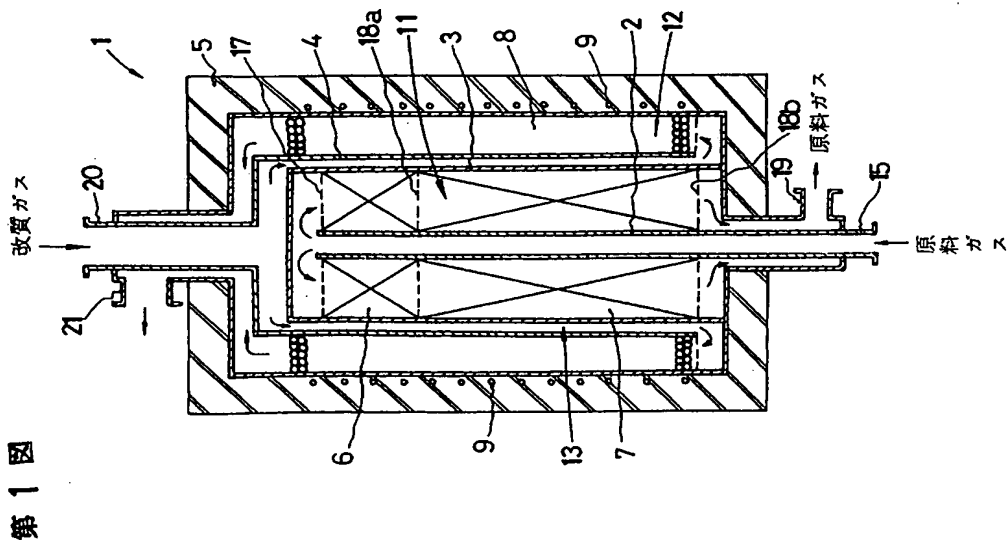
- | | |
|------------|-------------|
| 1 … 反応装置 | 2 … 内筒 |
| 3 … 中筒 | 4 … 外筒 |
| 6 … 水添脱硫触媒 | 8 … シフト反応触媒 |
| A … 改質器 | B … 燃料電池本体 |
| C … 気水分離器 | D, E … 熱交換器 |

出願人 株式会社神戸製鋼所
代理人 弁理士 植木 久

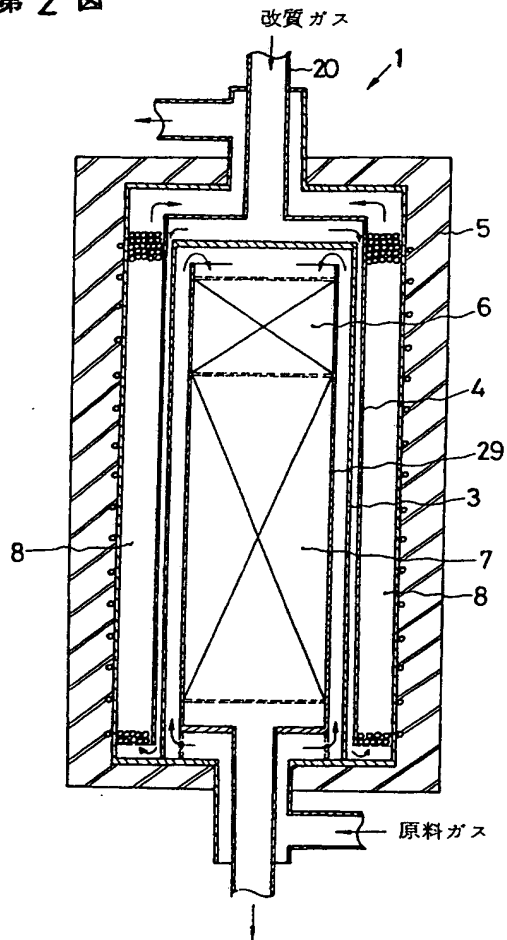


1 5

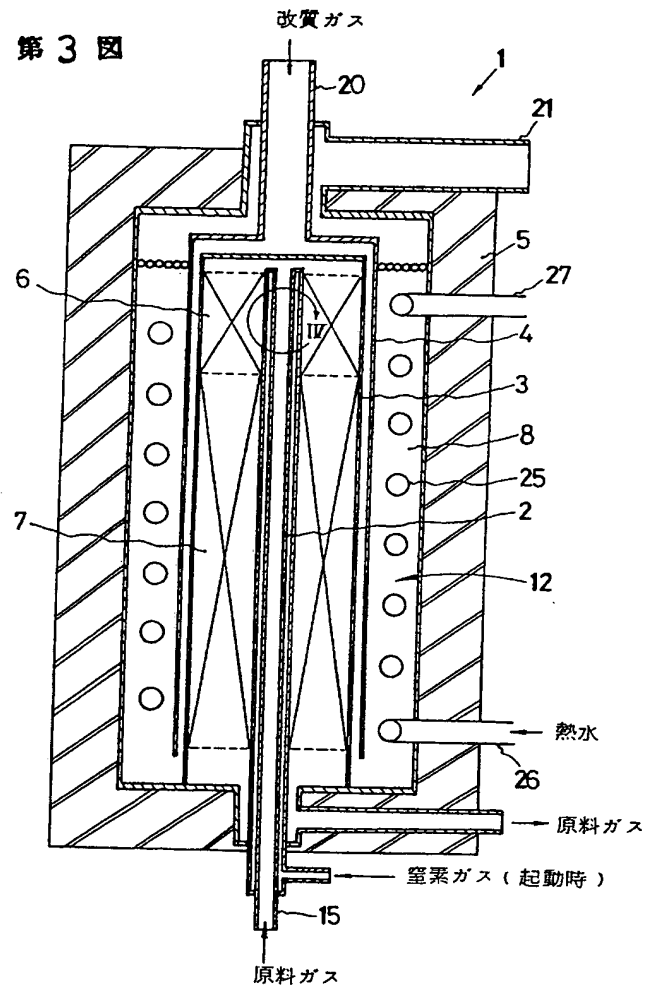
1 6



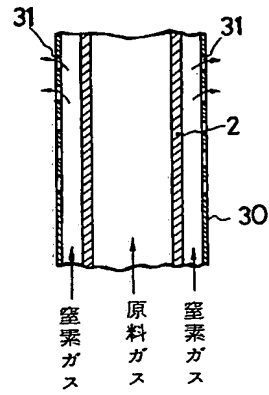
第 2 図



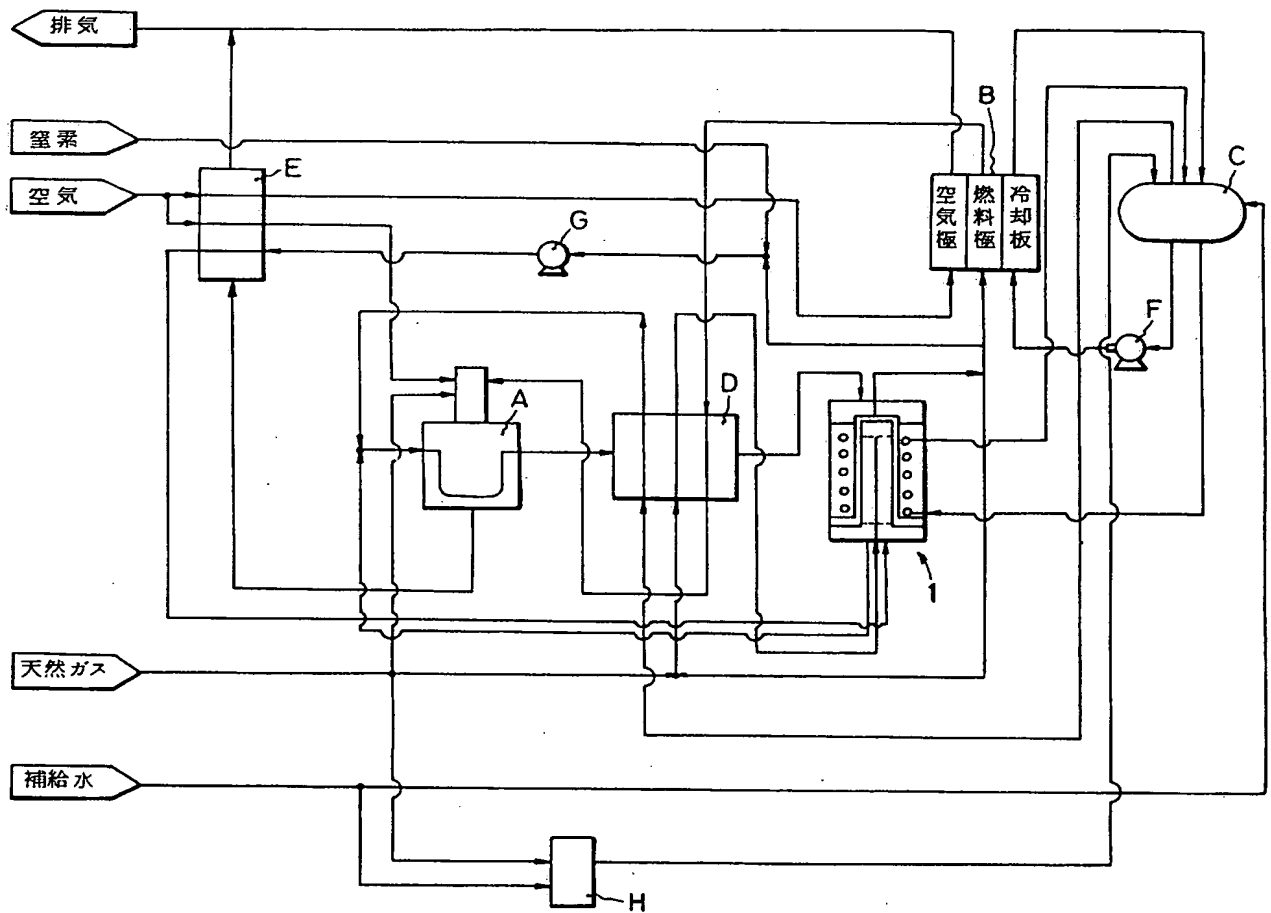
第 3 図



第 4 図



第 5 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)